

чество получаемого изображения с 0,7 до 2...3 пар лин./мм. Это делает перспективным применение таких преобразователей в промышленных и медицинских рентгеновских диагностических системах. Дальнейшим путем улучшения качества изображения будет переход от оптического съема изображе-

ния с газоразрядных преобразователей к электрическому и компьютерная обработка полученного сигнала, что является темой наших дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 06-08-00772а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дайон М.И., Долгошеин Б.А., Ефременко В.И., Лексин Г.А., Любимов В.А. Искровая камера. — М.: Атомиздат. 1967. — 318 с.
2. Мик Дж., Карэгс Дж. Электрический пробой в газах. — М.: Иностранная литература, 1960. — 605 с.
3. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. — М.: Атомиздат, 1961. — 323 с.
4. Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. — М.: Атомиздат, 1975. — 271 с.
5. Гораховский В.Л. Электрический ток в газе. — М.: Наука, 1971. — 476 с.
6. Alkhimov Yu.V., Kuleshov V.K., Kim Y.D. High-Sensitive X-Ray Detectors Using Gas Discharge with Extreme Dense Structure for Amplification and Visualization of X-Ray Images // Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference: Proc. of IEEE Intern. Conf. — Puerto Rico, USA, 2005. — P. 1161–1168.
7. Alkhimov Yu.V., Kuleshov V.K., Kim Y.D. Television System for Recording Impulse Images in a Visual and Ultraviolet Part of a Spectrum for the Purposes of Medical Diagnostics // Systems, Signals and Devices: Proc. of 3<sup>rd</sup> IEEE Intern. Conf. — Sousse, Tunisia, 2005. — P. 643–651.
8. Алхимов Ю.В., Кулешов В.К., Ковалева Л.Э. Регистрация рентгеновских изображений детекторами, использующими газовый разряд предельно плотной структуры // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — № 5. — С. 98–105.
9. Воронов А.А., Дедов В.П. Принципы построения и проблемы совершенствования плазменных дисплеев // Оптический журнал. — 1999. — Т. 66. — № 6. — С. 104–107.
10. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. — М.: Мир, 1978. — 670 с.
11. Беспалов В.И., Зайцев А.К., Кононов М.Ю., Кулешов В.К. Собственная нерезкость газоразрядных преобразователей, работающих с высокоэнергетическим тормозным излучением // Дефектоскопия. — 1988. — № 1. — С. 71–78.
12. Ланшаков В.Н., Кулешов В.К. Яркость свечения газоразрядно-люминесцентных преобразователей импульсного рентгеновского излучения // Дефектоскопия. — 1986. — № 11. — С. 58–62.

УДК 541.18.02

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОМ

А.В. Верепа, А.Д. Зимон

Московский государственный университет технологии и управления

E-mail: andrhim@mail.ru.

*Путем восстановления нитрата серебра боргидридом натрия синтезированы наночастицы серебра в широких диапазонах исходных концентраций реагентов. Проведено обширное физико-химическое исследование синтезированных наносистем. Рассмотрена стабилизирующая способность кислотной желатины в исследуемых системах. Построена диаграмма состояния в координатах: исходная концентрация нитрата серебра – концентрация желатина.*

### 1. Введение

Получение стабильных концентрированных водных дисперсий с заданными физико-химическими свойствами на базе наночастиц серебра является необходимой стадией при создании наноструктурных материалов, применяемых в микроэлектронике, электрохимии, при синтезе оптоэлектронных сенсоров, пигментов др. В связи с бактерицидными свойствами ионов серебра его нанодисперсии могут служить основой для создания новых классов бактерицидных препаратов, различного рода лекарственных веществ.

Главным вопросом остается возможность получения дисперсной системы с требуемой устойчиво-

стью во времени и к действию внешних факторов. В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза наночастиц серебра на устойчивость нанодисперсий серебра. Для характеристики свойств синтезированных нанодисперсных систем серебра использовался ряд методов, в том числе просвечивающая электронная микроскопия. Компьютерный анализ полученных изображений наночастиц дал возможность получить распределение частиц по размерам при различных условиях проведения синтеза. Атомно-абсорбционная спектроскопия позволила определить концентрацию ионов серебра в системах; оптические свойства нанодисперсий серебра изучали спектрофотометрическим методом. Используя ком-

бинацию названных выше методов, нами была построена диаграмма состояния золя наночастиц серебра. Устойчивость систем определялась при варьировании двух параметров: исходной концентрации ионов серебра в реакционной смеси и концентрации желатины в дисперсионной среде.

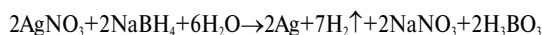
## 2. Экспериментальная часть

Синтез наночастиц серебра проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра. Процесс протекает по следующей схеме:

$\text{AgNO}_3 + [\text{восстановитель}] \rightarrow \text{наночастицы серебра}$ .

В работе использовался нитрат серебра марки «хч» (ОАО «Реахим»). Для повышения достоверности построения диаграммы состояния системы в препарате было определено содержание металла гравиметрическим методом. Для этого три навески массой 1 г исходной соли нагревали в тиглях при температуре 80 °С до постоянной массы в вакуумном шкафу. Масса образцов измерялась с точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Используя полученные данные, было рассчитано содержание нитрата серебра в исходном препарате, равное 83,0 %. Полученные данные были подтверждены методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

В качестве восстановителя использовался боргидрид натрия (ОАО «Реахим») марки «хч» без дополнительной очистки, окисляющийся в результате реакции до бората. Предполагается следующая схема протекания химической реакции:



В качестве стабилизатора наночастиц серебра использовалась кислотная желатина марки «фото А» без дополнительной очистки, с изоэлектрической точкой 4,9 и средневзвешенной молекулярной массой 94 кДа.

Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода.

## 3. Физико-химические свойства наночастиц серебра. Обсуждение результатов

Свойства коллоидного раствора, в том числе и наночастиц серебра, определяются возможностью коагуляции и перекристаллизации, т. е. агрегативной устойчивостью, а также седиментационной устойчивостью [1, 2] и возможностью их окисления кислородом воздуха.

Анализ литературных данных показал [1–4], что для описания устойчивости нанодисперсии серебра во времени могут быть использованы несколько методов. Метод визуального наблюдения за системой может дать предварительные и общие закономерности относительной устойчивости исследуемой дисперсии. Может быть зафиксировано изменение окраски системы и/или образования осадка в ней. Для наночастиц серебра цвет систем от красного (желто-коричневого) меняется до серого и даже черного. Визуальный метод наблюде-

ния может сыграть определяющую роль при исследовании седиментационной устойчивости. К надежным инструментальным методам относится оптический, основанный на измерении спектра поглощения, рис. 1.

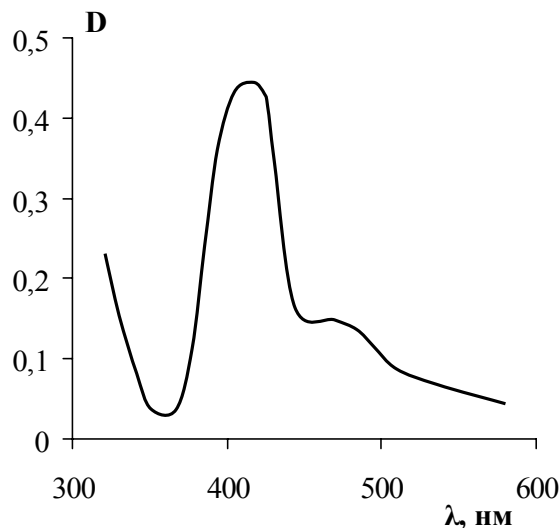


Рис. 1. Спектр поглощения нанодисперсии серебра, полученный при концентрации желатины 0,5 % и исходной концентрации ионов серебра  $2 \cdot 10^{-4}$  М, 293 К, pH=8,0, спустя 24 ч после синтеза

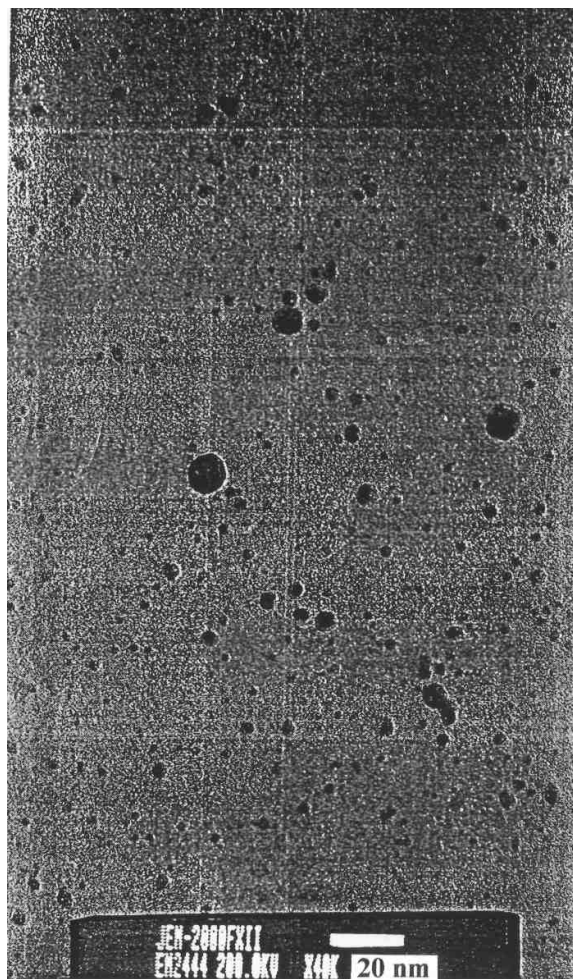
Анализируя спектры поглощения, можно предположить о возможности коагуляции и перекристаллизации при появлении дополнительной полосы поглощения на зависимости оптической плотности от длины волны или нового максимума в длинноволновой части спектра [7, 8].

Агрегативную устойчивость можно охарактеризовать при помощи метода электронной микроскопии. Он позволяет получить распределение частиц по размерам и формам, а также дает представление о расположении наночастиц в пространстве (несвязанные, коагулированные), рис. 2.

В изучаемой системе возможны несколько путей разрушения нанодисперсии, а именно, из-за окисления металлических частиц, которое сопровождается их растворением, агрегация, а также седиментация.

Нами был синтезирован широкий спектр зольей серебра в интервале исходных концентраций  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Приведем результаты исследований физико-химических свойств синтезированных наносистем серебра. Прежде всего, с ростом исходной концентраций ионов серебра наблюдается увеличение размера образующихся наночастиц и диапазона их распределения по размерам: от 3...9 нм для концентрации ионов серебра  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 5...50 нм, соответственно, при концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В зависимости от исходной концентрации реагента (нитрата серебра), синтезированные нанодисперсии металлического серебра в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л имеют характерные особенности. Цвет раствора в

течение 10...14 сут. изменяется от красного до желтого. Спустя 3 ч после синтеза наночастицы имеют размер от 3 до 9 нм, а распределение частиц по размерам имеет вид, определяемый в научной литературе как нормальный. По истечении 48 ч распределение наночастиц по размерам изменяется. Частицы размером 9 нм составляют 48 %. За счет агрегации и перекристаллизации число частиц уменьшается от  $(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^{14}$  до  $(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$  частиц/л, т. е. примерно в 7 раз.



**Рис. 2.** Изображения наночастиц серебра в желатине, полученные методом электронной микроскопии. Исходная концентрация нитрата серебра  $2 \cdot 10^{-3}$  М, желатина 0,5 %. Спустя 3 ч после синтеза

При исходной концентрации серебра  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л диаметр наночастиц изменяется в пределах от 5 до 40 нм. Содержание наночастиц диаметром 15 нм составляет около 23 %. Через три месяца распределение частиц по размерам изменяется, но не существенно. Диапазон размеров составляет 5...50 нм. Наиболее вероятное значение диаметра составляет 20 нм (их 18 %). Концентрация частиц снижается с  $(5,7 \pm 0,6) \cdot 10^{14}$  до  $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$ , т. е. примерно в 2,5 раза. Система в большей степени агрегативно более устойчива, чем предыдущая.

При исходной концентрации ионов серебра  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л первоначальное распределение нано-

частиц по размерам асимметричное. Диаметр наночастиц варьируется от 5 до 50 нм при наиболее вероятном значении 30 нм (их 20 %). Образуются коагуляционные структуры (рис. 3), состоящие из крупных асимметричных частиц, и малых, имеющих большую симметрию.



**Рис. 3.** Изображения наночастиц серебра в желатине, полученные методом электронной микроскопии. Исходная концентрация серебра  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, желатина 0,0 %. Спустя 3 ч после синтеза

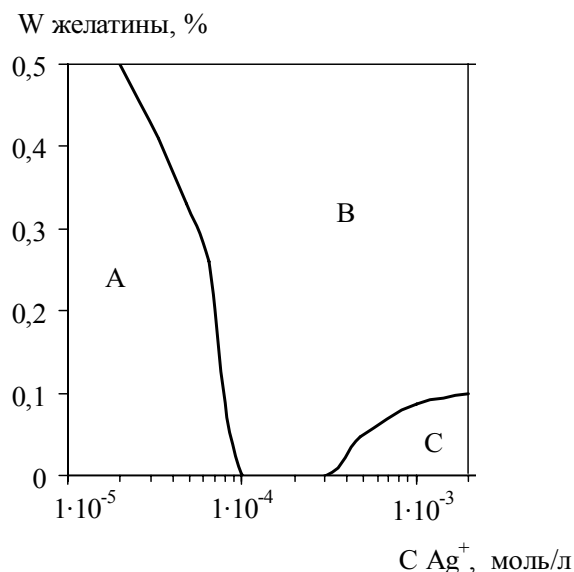
#### 4. Стабилизация наночастиц серебра желатиной

С течением времени происходит агрегация наночастиц. Для усиления агрегативной устойчивости может быть использована желатина. Введение желатины в значительной степени предотвращает агрегацию и снижает средний размер наночастиц (размер частиц в диапазоне от 3 до 17 нм).

Диаграмма состояния устойчивости синтезируемой нанодисперсии серебра характеризуется наличием трех областей, рис. 4.

В области А образуются неустойчивые наносистемы. Разрушение дисперсионных систем в данной области происходит в процессе окисления (растворения) металлических частиц под действием растворенного в дисперсионной среде кислорода.

Область В — область устойчивых систем. В области С системы неустойчивые. Потеря устойчивости происходит за счет коагуляции и последующей седиментации образовавшихся агрегатов.

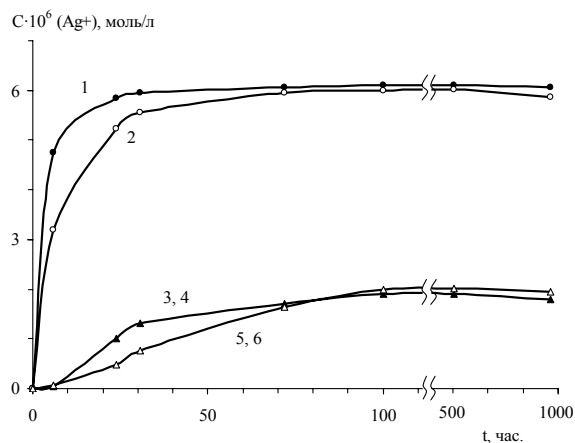


**Рис. 4.** Диаграмма состояния золя серебра при 293 К и pH=8,0. Области диаграммы: А) относительно устойчивые дисперсные системы; В) высокоустойчивые дисперсные системы; С) неустойчивые дисперсные системы

С ростом концентрации желатины устойчивость нанодисперсий серебра к окислению (растворению) возрастает. Определяющую роль играют свойства адсорбционного слоя. Кривая, разделяющая области В и С, характеризует повышение устойчивости системы с ростом концентрации желатины и ионов серебра. Адсорбция желатины в этих условиях (концентрация адсорбата 0,1...0,5 %, при площади адсорбционной поверхности 0,3...0,8 м<sup>2</sup> в 100 мл системы), является полислойной [6]. При сгущении массы желатины в адсорбционном слое, ее концентрация может возрастать до 30 %.

Такое изменение содержания желатины в соответствии с её диаграммой состояния системы желатина — вода приводит к образованию геля [7]. Гели желатины обволакивают наночастицы. Адсорбционный слой желатины влияет на процесс массопереноса, установление других градиентов концентраций компонентов системы, в отличие от систем без желатины. Нельзя не учитывать и поверхностно-активные свойства желатины. При её адсорбции снижается межфазное натяжение, что приводит к общей лиофилизации системы.

Устойчивость коллоидной системы наночастиц зависит от исходной концентрации ионов серебра. Для анализа были выбраны две системы, первая при концентрации нитрата серебра  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что соответствует получению устойчивой системы (зона В, рис. 4), вторая —  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л агрегативно неустойчивая (зона С, рис. 4).



**Рис. 5.** Зависимость концентрации ионов серебра от времени хранения образцов нанодисперсии с исходным содержанием ионов серебра 1, 3, 5)  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л и 2, 4, 6)  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация желатины: 1 и 2) 0 %, 3 и 4) 0,1 %, 5 и 6) 0,3 %; 293 К, pH=6,7

На рис. 5 приводится зависимость концентрации ионов серебра в растворе от времени синтеза наночастиц. В системе без желатина с исходной концентрацией  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л рост содержания ионов серебра (кривая 2, рис. 5) происходит быстрее, чем для системы  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (кривая 1, рис. 5). Это соответствует общим представлениям о зависимости кинетических параметров химических реакций от исходной концентрации вещества.

Важно отметить, что через 70 ч в обеих системах достигаются равные значения, концентрация Ag<sup>+</sup> ( $6,3 \pm 0,3$ )  $\cdot 10^{-6}$  моль/л.

Введение в систему желатины приводит к резкому снижению концентрации ионов серебра (примерно в 3,5 раза) как для систем с исходной концентрацией ионов серебра  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, так и для систем с концентрацией  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л и концентрации желатины 0,1 и 0,3 % (зависимости 3, 5 и 4, 6). Стационарное значение концентрации ионов серебра получено в системах, содержащих наночастицы серебра разных размеров.

Введение в систему желатины также приводит к появлению на начальной стадии участка, на котором не регистрируется присутствие ионов серебра (предел обнаружения  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л). Стационарные значения устанавливаются через 72 ч. В зависимости от исходной концентрации ионов серебра и желатины квазиравновесное значение ионов серебра имеет одно и то же значение, равное  $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Такое поведение системы, по нашему мнению, обусловлено влиянием адсорбционного слоя желатины, препятствующего процессу окисления металлического серебра.

## 5. Выводы

1. Проведен синтез наночастиц серебра путем восстановления водного раствора нитрата серебра боргидридом натрия.

2. Методом электронной микроскопии определены размеры и формы синтезированных наночастиц.
3. Получены распределения наночастиц по размерам в интервале исходных концентраций нитрата серебра от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л.
4. Показана возможность стабилизации наночастиц кислотной желатиной.
5. Путем варьирования концентрации желатины получены агрегативно и седиментационно устойчивые нанодисперсии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Коллоидная химия. — М.: Агар, 2003. — 320 с.
2. Зимон А.Д., Вегера А.В., Павлов А.Н. Особенности коллоидно-химических свойств наночастиц: Труды XII Междунар. научной конф. — М.: МГУТУ, 2006. — Т. 3. — С. 132–136.
3. Помогайло А.Д. Полимер иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов // Успехи химии. — 1997. — Т. 66. — № 8. — С. 750–791.
4. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 11. — С. 995–1007.
5. Perner M., Klar T., Glosse S., Lemmer G. Homogeneous line widths of surface plasmons in gold nanoparticles measured by femtosecond pump-and-probe spectroscopy // J. of Luminescence. — 1998. — V. 76, 77. — P. 181–184.
6. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. — М.: Гос. изд-во физ. мат. литературы, 1961. — 464 с.
7. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
8. Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях // Успехи химии. — 1981. — Т. 1. — № 2. — С. 355–379.
9. Богданчикова Н.Е., Зайковский В.И., Коломийчук В.Н. Коллоидное серебро. Физико-химические свойства и применение. Препринт. — Новосибирск, 1992. — С. 15–30.

УДК 542.883

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГЕРМАНИЯ

В.В. Козик, Л.Н. Борило, Е.Б. Чернов, Е.А. Лыскова

Томский государственный университет  
E-mail: borilo@mail.ru

*Получены тонкие пленки  $ZrO_2$ - $GeO_2$  в интервале концентраций от 0 до 100 мол. %  $GeO_2$  золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе оксохлорида циркония и тетрагидрида германия. Исследованы физико-химические процессы, протекающие в растворах и при формировании пленок. Изучен состав, структура и свойства полученных пленок.*

В последние годы интенсивно развивается новое научное направление, связанное с получением и изучением наноматериалов, к которым можно отнести наносистемы на основе тонких неорганических пленок [1]. Изучение наносистем знаменует новый этап в развитии науки. Исследование таких объектов стало общим направлением для многих классических научных дисциплин: физики, химии, биологии и т. д. В нашей стране и за рубежом ведутся многочисленные исследования в области получения новых составов тонких пленок, исследования их структуры и свойств, расширения областей практического применения [2]. Тонкие пленки играют важную роль в современной технике. Особенно успешно они применяются в быстро развивающихся областях электронной техники, светотехнической промышленности, строительной индустрии. Особенно широкое применение находят оксиды четвертой группы в тонкопленочном состоянии, в том числе тонкие пленки на основе диоксида кремния, титана, циркония благодаря их химической стабильности, высокой механической прочности, повышенной термической устойчиво-

сти [3, 4]. Научный и практический интерес представляют пленки двойных оксидов, в частности малоизученной в тонкопленочном состоянии системы  $ZrO_2$ - $GeO_2$ .

Изучению процессов формирования пленок системы  $ZrO_2$ - $GeO_2$  и их свойств посвящена предлагаемая работа.

#### Экспериментальная часть

В работе были синтезированы тонкие пленки двойных оксидов циркония и германия из пленкообразующих растворов (ПОР) золь-гель методом. Растворы готовили на основе оксохлорида циркония, тетрагидрида германия, этилового спирта, предварительно очищенного и перегнанного с общей концентрацией солей 0,4 моль/л. Пленки получали методами центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин, с последующей ступенчатой термообработкой на подложках из предметного стекла, монокристаллического кремния марки КЭФ-10 и плавленого кварца. Исследование процессов разложения высушенного пленкообразую-